

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 251-46

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

A 01 N 9-22



DT 24 51 899 A1

⑩

Offenlegungsschrift 24 51 899

⑪

Aktenzeichen:

P 24 51 899.8

⑫

Anmeldetag:

31. 10. 74

⑬

Offenlegungstag:

7. 5. 75

⑭

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

1. 11. 73 Großbritannien 50827-73

15. 2. 74 Großbritannien 6959-74

⑮

Bezeichnung:

Triazindionverbindungen

⑯

Anmelder:

Imperial Chemical Industries Ltd., London

⑰

Vertreter:

Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Staeger, S., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑱

Erfinder:

Kay, Ian Trevor, Wokingham, Berkshire (Großbritannien)

DT 24 51 899 A1

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGER

Patentanwälte Dr. Fincke · Bohr · Staeger · 8 München 5 · Müllerstraße 31

8 MÜNCHEN 5, 31. Oktober 1971
Müllerstraße 31
Fernruf: (089) 26 60 60
Telex: 5239 03 claim d

2451899

Mappe Nr. 23637 - Dr. K/P
Bitte in der Antwort angeben

Case PP.26554/26799

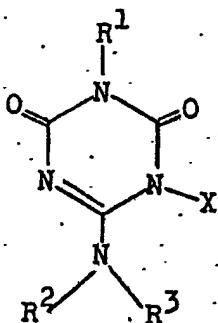
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
London, Großbritannien

Triazindionverbindungen

Priorität: 1.11.1973 } Großbritannien
15.2.1974 }

Die Erfindung bezieht sich auf heterozyklische Verbindungen und diese enthaltende chemische Zusammensetzungen sowie auf deren Verwendung als Pesticide, insbesondere als Herbicide und Fungicide.

Gemäß der Erfindung werden Triazindionverbindungen der allgemeinen Formel



509819/1166

Bankverbindung: Boyer, Vereinsbank München, Konto 620 404 · Postscheckkonto: München 270 44-802

sowie die Salze derselben vorgeschlagen, worin R^1 für ein aliphatisches Radikal steht und entweder (a) R^2 für ein carboxylisches Acylradikal und R^3 für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht oder (b) R^2 für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht und R^3 zusammen mit der Gruppe X ein zweiwertiges Radikal Z bildet, welches das Stickstoffatom mit R^3 , welches an das Stickstoffatom des Triazinrings gebunden ist, verbindet, so daß ein zweiter 5- oder 6-gliedriger heterozyklischer Ring gebildet wird, und X für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht oder gemeinsam mit R^3 die zweiwertige Gruppe Z bildet.

Mit dem Ausdruck "carboxylisches Acylradikal" ist ein Acylradikal gemeint, das sich von einer Carbonsäure der Formel $R^4\cdot CO_2H$ ableitet, worin R^4 für eine Carboxygruppe, eine Alkoxykarbonylgruppe, ein aliphatisches Radikal, ein Phenyl- oder substituiertes Phenylradikal oder ein Alkoxyradikal steht. Bevorzugte Acylradikale sind Alkanoylradikale mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetyl-, Propionyl- und Butyrylradikale, und Alkoxykarbonylradikale mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methoxycarbonyl-, Äthoxycarbonyl- und Propoxycarbonylradikale.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind z.B. solche, in denen R^1 für ein aliphatisches Radikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht. Insbesondere ist R^1 ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, in denen das Kohlenstoffatom von R^1 , welches an das Stickstoffatom gebunden ist, ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom ist. Ein sekundäres Kohlenstoffatom ist ein solches, bei dem zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms an andere Kohlenstoffatome gebunden sind, und ein tertiäres Kohlenstoffatom ist ein solches, bei dem drei Valenzen des Kohlenstoffatoms an andere Kohlenstoffatome ge-

bunden sind. Beispiele für Verbindungen, die ein sekundäres Kohlenstoffatom enthalten, sind solche, in denen R¹ ein Isopropyl- oder Cyclohexylradikal ist. Beispiele für Verbindungen, die ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, sind solche, in denen R¹ ein tertiäres Butylradikal ist.

Wenn R³ ein aliphatisches Radikal ist, dann kann es beispielsweise ein Alkylradikal, beispielsweise ein Alkylradikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sein.

Wenn X ein aliphatisches Radikal ist, dann kann es beispielsweise ein Alkylradikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein.

Wenn X ein Wasserstoffatom ist, dann ist das Wasserstoffatom acidisch, weshalb die Verbindungen mit Basen Salze bilden. Beispiele für solche Salze sind Alkalimetallsalze, beispielsweise Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze, Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Kalzium- und Magnesiumsalze, Ammoniumsalze und Salze, die sich von primären, sekundären oder tertiären Aminen, beispielsweise primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen, worin ein, zwei oder drei aliphatische Radikale jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, ableiten. Salze von Verbindungen, in denen X ein Wasserstoffatom ist, können im allgemeinen zweckmäßig dadurch hergestellt werden, daß man einfach die Triazindionverbindung mit den stöchiometrischen Mengen eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids, Ammoniaks oder Amins in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel mischt. Wasser ist im allgemeinen das bevorzugte Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel für diesen Zweck.

Die zweiwertige Gruppe Z der erfindungsgemäßen Verbindungen, wie sie durch die obige Formel definiert wird, kann Valenzen zu zwei benachbarten verbundenen Atomen oder zu zwei durch ein drittes Atom miteinander verbundenen Atomen aufweisen, so daß beim Anbinden an den Triazinring in der oben erwähnten

Weise ein zweiter heterozyklischer Ring gebildet wird, der fünf oder sechs Ringatome aufweist. Die Ringatome der Gruppe Z können unsubstituiert sein, wie dies beispielsweise der Fall ist, wenn Z aus einer $-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-$ -Gruppe besteht. Z kann aber auch verschiedene Substituenten tragen. Beispielsweise kann die Gruppe Z aus einer Oxacylgruppe, $-CO.CO-$, oder einer 1,2-Dihydroxyäthylengruppe, $-CH(OH)-CH(OH)-$, oder einer Gruppe der Formel $-CH_2NR^5CH_2-$ worin R⁵ für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff steht, bestehen.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind in den folgenden Tabellen I und II aufgeführt.

Tabelle I

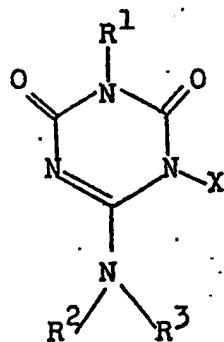


Tabelle I

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	X	Fp °C
1	C ₂ H ₅	H	CH ₃ CO	H	266
2	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃ CO	H	272
3	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃ CO	H	102-103
4	Isopropyl	C ₂ H ₅	CH ₃ CO	H	123
5	Isopropyl	CH ₃	CH ₃ CO	H	162-163
6	Isopropyl	Isopropyl	CH ₃ CO	H	100-101
7	Isopropyl	CH ₃	C ₂ H ₅ CO	H	113-114
8	Isopropyl	CH ₃	n-C ₃ H ₇ CO	H	100-101
9	Isopropyl	CH ₃	(CH ₃) ₂ ·CH.CO	H	81-82
10	Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃ CO	H	176-177
11	Cyclohexyl	CH ₃	C ₂ H ₅ CO	H	147-148
12	Cyclohexyl	CH ₃	HOOC.CO	H	260
13	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ ·CO	H	114-115
14	n-Hexyl	C ₂ H ₅	CH ₃ ·CO	H	98-99
15	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃ ·CO	H	77-78

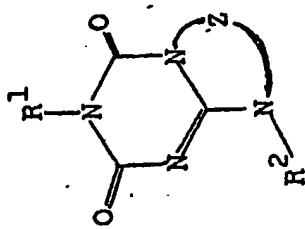
Tabelle I. (Forts.)

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	X	Fp °C
16	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅ ·CO	H	92-93
17	Cyclohexyl	C ₂ H ₅	CH ₃ CO	H	191-192
18	Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃ CO	CH ₃	99
19	Cyclohexyl	C ₂ H ₅	CH ₃ CO	CH ₃	99
20	Isopropyl	CH ₃	CH ₃ CO	CH ₃	100-101
21	Cyclohexyl	H	CH ₃ CO	CH ₃	92-93
22	Cyclohexyl	H	n-C ₄ H ₉ ·CO	CH ₃	71-72
23	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇ ·CO	H	66-67
24	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁ ·CO	H	49-51
25	Iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃ CO	CH ₃	01
26	Iso-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅ OCO	H	88-89
27	Iso-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅ CO	H	124-125
28	Cyclohexyl	CH ₃	n-C ₃ H ₇ ·CO	H	159-160
29	Cyclohexyl	CH ₃	n-C ₄ H ₉ ·CO	H	179-180

Tabelle I. (Forts.)

Verbindung	R ₁	R ²	R ³	X	M.p. °C
30	Iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ .CO	H	88-90
31	Iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇ .CO	H	84-85
32	Iso-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇ .CO	H	54-56
33	Iso-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	CH ₃ CO	H	89-90
34	Iso-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇ .CO	H	81
35	Cyclohexyl	CH ₃	C ₂ H ₅ OCO	H	151-152
36	Iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OCO	H	75-77
37	Iso-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅ OCO.CO	CH ₃	86
38	Cyclohexyl	n-C ₃ H ₇	CH ₃ CO	H	176

Tabelle III



Verbindung	R ¹	R ²	Z	Fp °C
39	Isopropyl	C ₂ H ₅	-CO-CO-	218-220
40	Isopropyl	CH ₃	-CO-CO-	224-225
41	Isopropyl	Isopropyl	-CO-CO-	208-209
42	Isopropyl	CH ₃	-(CH ₂ .OH) ₂ -	158-160
43	Isopropyl	CH ₃	-CO-CH ₂ -	211-213
44	Cyclohexyl	CH ₃	-(CH ₂ .OH) ₂ -	269-270
45	n-Butyl	C ₂ H ₅	-(CH ₂ .OH) ₂ -	164-165
46	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₃ -	268

509819 / 1166

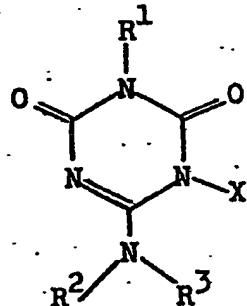
Tabelle II (Forts.)

Verbindung	R ¹	R ²	Z	Fp °C
47	n-C ₄ H ₉	H	-(CH ₂) ₃ -	272-273
48	Cyclohexyl	H	-(CH ₂) ₃ -	280
49	Isopropyl	C ₂ H ₅	-CH ₂ N(CH ₃)-CH ₂ -	173-175
50	Isopropyl	C ₂ H ₅	-CH ₂ N(C ₄ H ₉ n).CH ₂ - (flüssig, n _D ²⁰ 1,5200)	
51	Isopropyl	CH ₃	-CH ₂ N(CH ₃).CH ₂ -	169-170
52	Isopropyl	Isopropyl	-CH ₂ N(CH ₃).CH ₂ -	161-162
53	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	-CH ₂ N(CH ₃).CH ₂ -	107-108
54	Iso-C ₃ H ₇	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	135-136
55	Cyclohexyl	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	192-193
56	Cyclohexyl	CH ₃	-CH ₂ N(C ₆ H ₅).CH ₂ -	176
57	Iso-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ N(CH ₃).CH ₂ -	168-170

Das magnetische Kernresonanzspektrum einer jeden der Verbindungen der Tabelle I und II wurde untersucht, wobei festgestellt wurde, daß es mit der in den Tabellen angegebenen Struktur übereinstimmte.

In der Tabelle II oben ist Z (sofern es unsymmetrisch ist) entgegen dem Uhrzeigersinn geschrieben, d.h. also, daß die linke Valenz an das Stickstoffatom gebunden ist, welches R² trägt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Verhinderung des Wachstums von unerwünschten Pflanzen, welches dadurch ausgeführt wird, daß man auf die Pflanzen oder auf das Pflanzenwachstumsmedium eine phytotoxische Menge einer Triazindionverbindung der allgemeinen Formel



aufbringt, worin R¹, R², R³ und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

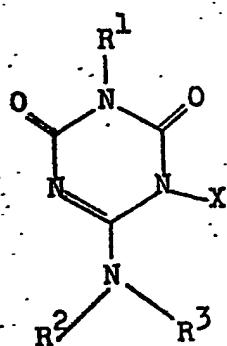
Bevorzugte Verbindungen für die Verwendung beim erfindungsge-mäßen Pflanzenbekämpfungsverfahren sind solche, in denen R¹ für ein Alkylradikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, R² für eine carboxyliische Acylgruppe steht, R³ für ein aliphatisches Radikal steht und X für Wasserstoff oder ein aliphatisches Radikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, steht. Eine andere Gruppe von bevorzugten Verbindungen sind solche, in denen R¹ für ein Alkylradikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, R² für ein aliphatisches

Radikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und R³ zusammen mit X ein zweiwertiges Radikal Z bildet, welches das Stickstoffatom, an welches R³ gebunden ist, mit dem ^{zweiter} Stickstoffatom im Triazinring verbindet, so daß ein/5- oder 6-gliedriger heterozyklischer Ring gebildet wird.

Die Rate, mit welcher die Verbindungen beim erfindungsgemäßen Pflanzenbekämpfungsverfahren aufgebracht werden, hängt von einer Anzahl von Faktoren ab, wie z.B. der Art der Pflanze, deren Wachstum verhindert werden soll, und der jeweils für die Anwendung ausgewählten Verbindung. Im allgemeinen ist jedoch eine Rate von 0,1 bis 10 kg/ha geeignet, während 0,5 bis 5 kg/ha bevorzugt werden. Die Nachlaufaktivität der Verbindungen ist oftmals höher als ihre Vorlaufaktivität.

Es wurde gefunden, daß die Erfindungen im allgemeinen gegenüber Mais weniger phytotoxisch sind als gegenüber vielen anderen Pflanzenarten. Deshalb können die Verbindungen bei Anwendung einer geeigneten Rate selektiv zur Bekämpfung von Unkräutern in Maisanbauten verwendet werden.

Demgemäß betrifft die Erfindung weiterhin ein Verfahren zur Verhinderung des Wachstums von Unkräutern in Maisanbauten, welches dadurch ausgeführt wird, daß man auf die Anbaufläche eine Triazindionverbindung der Formel



worin R¹, R², R³ und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, aufbringt, und zwar in einer Menge, die ausreicht, das Wachstum der Unkräuter zu verhindern, die aber nicht ausreicht, den Mais wesentlich zu schädigen.

Bevorzugte Verbindungen für die Verwendung der selektiven Bekämpfung von Unkräutern in Maisanbauten sind solche, in denen die Gruppe R¹ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht. Vorzugsweise ist R² eine carboxylyische Acylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und ist die Gruppe R³ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. Alternativ wird bevorzugt, wenn R² für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R³ für eine oben definierte Gruppe Z steht.

Gewisse erfindungsgemäße Verbindungen sind gegen Pflanzenpilzkrankheiten in Aufbringraten aktiv, die unterhalb denjenigen liegen, bei denen eine beträchtliche Schädigung der Pflanzen stattfindet.

Die Erfindung betrifft deshalb weiterhin ein Verfahren zur Bekämpfung von pflanzlichen Pilzerkrankungen durch Aufbringen einer fungiciden, aber weitgehend nicht-phytotoxischen Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung auf die Pflanzen oder auf das Pflanzenwachstumsmedium.

Bevorzugte Verbindungen für diesen Zweck sind solche, in denen R¹ für eine aliphatische Gruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht. Besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, in denen R¹ für eine Butylgruppe steht. Vorzugsweise ist R² ein Alkanoylradikal mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und ist R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders wirksam gegen Befall durch pulvriegen Mehltau bei Getreidepflanzen (beispielsweise Gerste), Äpfeln und Rebstöcken. Die Rate,

mit welcher die Verbindung bei Verwendung als Fungicid aufgebracht wird, hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z.B. von der zu bekämpfenden Krankheit, von der ausgewählten Verbindung und von der Toleranz der Gastpflanzen gegenüber der herbiciden Wirkung der für die Verwendung ausgewählten Verbindung. Eine Rate zwischen 0,05 und 5 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,1 und 2 kg/ha, ist jedoch im allgemeinen geeignet.

Die fungicide Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen hat sich als systemisch erwiesen. D.h. also, daß die Chemikalien den Pilzbefall nicht nur an der Stelle bekämpfen, wo sie mit den Pflanzen in Kontakt kommen, sondern daß sie in Pflanzen aufgenommen und zu anderen Teilen der Pflanzen transportiert werden, wo sie den Pilzbefall bekämpfen. Die fungicide Wirkung ist im allgemeinen hochspezifisch. So ist beispielsweise die Verbindung Nr. 3 der Tabelle I gegen pulvriegen Mehltau von Weizen und Gerste (*Erysiphe graminis*) und flaumigen Mehltau und pulvriegen Mehltau am Rebstock aktiv, aber bei den meisten anderen Blattpilzerkrankungen viel weniger aktiv. Gewisse erfindungsgemäße Verbindungen sind auch gegen Pflanzenbakterien aktiv.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Verbindungen werden vorzugsweise auf die Pflanzen in Form einer Zusammensetzung aufgebracht, in welcher der aktive Bestandteil mit einem Verdünnungsmittel oder Trägermittel gemischt ist. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen auch ein oberflächentliches Mittel, welches die Ausbreitung der Zusammensetzung über die Oberfläche der Pflanzen unterstützt.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können fest oder flüssig sein. Sie können verdünnt oder konzentriert sein, wobei im letzteren Fall vor dem Gebrauch eine Verdünnung vorgenommen werden muß. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen 0,01 bis 90 Gew.-% des als aktiver Bestandteil verwendeten

Triazindions. Verdünnte Zusammensetzungen, die gebrauchsfertig sind, enthalten vorzugsweise von 0,01 bis 2 Gew.-% von dem aktiven Bestandteil, während konzentrierte Zusammensetzungen 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20-70 Gew.-%, von dem aktiven Bestandteil enthalten.

Feste Zusammensetzungen können die Form eines Pulvers aufweisen, in welchem der aktive Bestandteil mit einem pulverisiert festen Verdünnungsmittel gemischt ist. Geeignete feste Verdünnungsmittel sind beispielsweise Fuller'sche Erde, pulverisiertes Kaolin, Gips, Kreide und Kieselguhr. Solche feste Zusammensetzungen können als Blattstäubemittel oder (für fungicide Zwecke) als Saatbeizen angewendet werden.

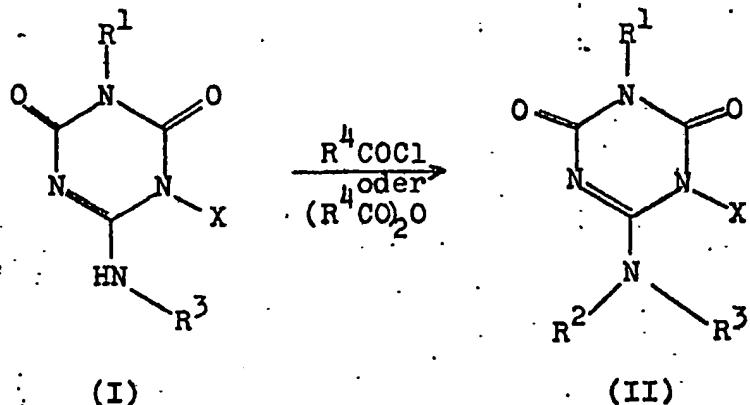
Flüssige Zusammensetzungen können aus einer Lösung oder einer Dispersion eines aktiven Bestandteils in Wasser bestehen, wobei diese Lösung oder diese Dispersion gegebenenfalls auch ein oberflächenaktives Mittel enthält. Sie können aber auch aus Lösungen oder Dispersionen eines aktiven Bestandteils in einem organischen Verdünnungsmittel, das gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel enthält, bestehen. Eine weitere Form von flüssigen Zusammensetzungen besteht aus einer Lösung eines aktiven Bestandteils in einem mit Wasser unmischbaren organischen Lösungsmittel, welches in Form von Tröpfchen in Wasser dispergiert wird.

Beispiele für oberflächenaktive Mittel, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind die Produkte der Kondensation von Äthylenoxid mit den folgenden Stoffen: alkylsubstituierte Phenole, wie z.B. Octylphenol und Nonylphenol; Sorbitanmonolaurat; Oleylalkohol; und Propylenoxidpolymer. Ein spezielles Beispiel eines solchen Kondensationsprodukts ist der Stoff, der unter dem Namen "Lissapol" ("Lissapol" ist ein eingetragenes Warenzeichen) verkauft wird.

Andere zufriedenstellende oberflächenaktive Mittel sind Kalzium-dodecylbenzolsulfonat und Kalzium-, Natrium- und Ammoniumlignosulfonat. Die Menge des oberflächenaktiven Mittels in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann variieren, wie es für einen Fachmann selbstverständlich ist, jedoch sind Mengen von 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen je Gewichtsteil Triazindionverbindung oftmals geeignet.

Eine bevorzugte Form einer konzentrierten Zusammensetzung enthält den aktiven Bestandteil in einer fein zerteilten Form als Dispersion in Wasser in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und eines Suspendiermittels. Bevorzugte Suspendiermittel sind solche, die dem Konzentrat thixotrope Eigenschaften verleihen und dessen Viskosität erhöhen. Beispiele für bevorzugte Suspendiermittel sind hydratisierte kolloidale Mineralsilikate, wie z.B. Montmorillonit, Beidellit, Hectorit und Saucorit. Bentonit wird besonders bevorzugt. Andere Suspendiermittel sind Zellulosederivate und Polyvinylalkohol.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Verbindungen, in denen R² für eine carboxyliische Acylgruppe steht und R³ für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht, können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man eine Triazindionverbindung, worin R² für ein Wasserstoffatom steht, mit einem carboxyliischen Acylierungsmittel, wie z.B. einem Carbonsäurechlorid oder einem Carbonsäureanhydrid, umsetzt, wie sich dies aus dem folgenden Schema ergibt:



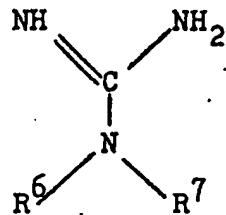
Im obigen Schema stehen R^3 und X jeweils für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal, während R^1 und R^4 die oben angegebenen Definitionen besitzen.

Verbindungen der Formel (I) sind im allgemeinen bereits bekannt. Beispielsweise sind sie in den BG-PSen 799 932 und 806 964 beschrieben. Verfahren zur Herstellung von (I) sind deshalb ebenfalls bereits bekannt.

Die vorliegende Erfindung betrifft jedoch auch neue Verfahren zur Herstellung sowohl der Acylaminotriazindione als/der Amino-triazindione der Formel (I), aus denen sie hergestellt werden können. Drei Verfahren A, B und C sind weiter unten für die Herstellung der Aminotriazindione beschrieben. Diese Verfahren können zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) oben verwendet werden, welche dann acyliert werden können.

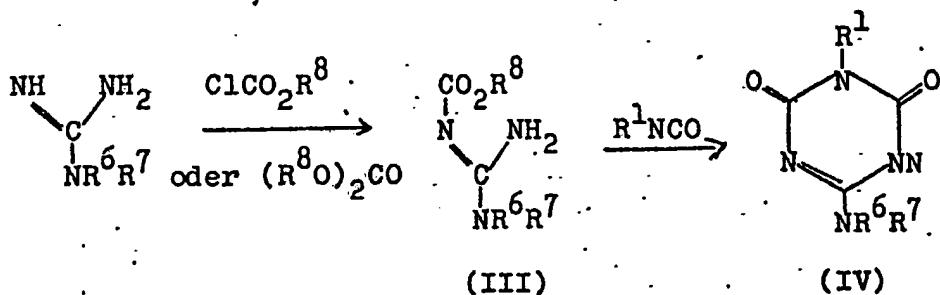
METHODE A

Bei dieser Methode wird ein Guanidinderivat der Formel



509819/1166

worin R⁶ und R⁷ jeweils für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal stehen, mit einem Chlorameisensäureester ClCO₂R⁸, worin R⁸ für eine Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl oder Äthyl, steht, oder vorzugsweise mit einem Dialkylcarbonat (R⁸O)₂CO umgesetzt, wobei ein Zwischenprodukt (III) entsteht. Dies wird dann weiter mit einem Isocyanat R¹NCO, worin R¹ irgendeine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt, umgesetzt. Das so erhaltene Reaktionsprodukt cyclisiert in eine Triazindionverbindung, wie es das folgende Schema zeigt:

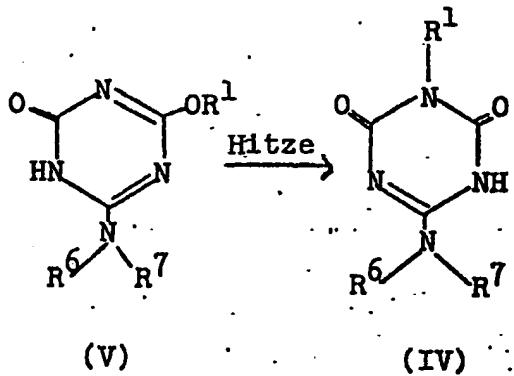


Die Umwandlung von (III) nach (IV) kann in Gegenwart einer katalytischen Menge eines tertiären Amins, vorzugsweise eines Trialkylamins, worin jede der drei Alkylgruppen 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, durchgeführt werden.

Die Reaktion des Chlorameisensäureesters ClCO₂R⁸ mit Guanidin kann in Wasser ausgeführt werden. Alternativ kann die Herstellung des Äthoxycarbonylguanidins dadurch erfolgen, daß man Diäthylcarbonat mit der freien Guanidinbase in Äthanollösung umsetzt. Bei diesem Verfahren wird die freie Guanidinbase vorzugsweise in Äthanol hergestellt, indem man 1 molaren Anteil Natriumäthoxid zu einem Guanidinsalz in Äthanol zugibt.

METHODE B

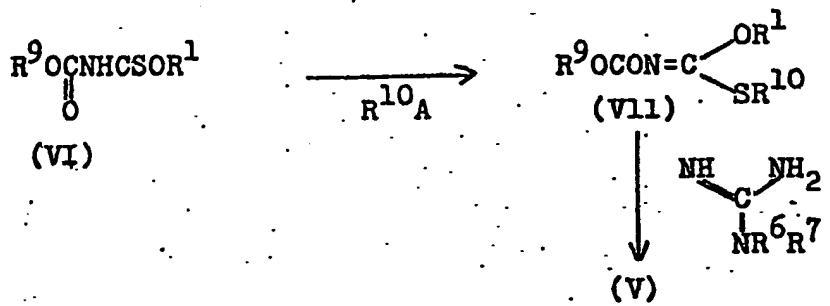
Diese Methode basiert auf der Feststellung, daß gewisse Triazinonäther durch Erhitzen in Triazindione umgewandelt werden, wie es sich aus dem folgenden Schema ergibt:



Im obigen Schema besitzen R¹, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen.

Die Triazinonäther (V), die als Ausgangsmaterial im obigen Verfahren erforderlich sind, können auf folgenden alternativen Wegen hergestellt werden:

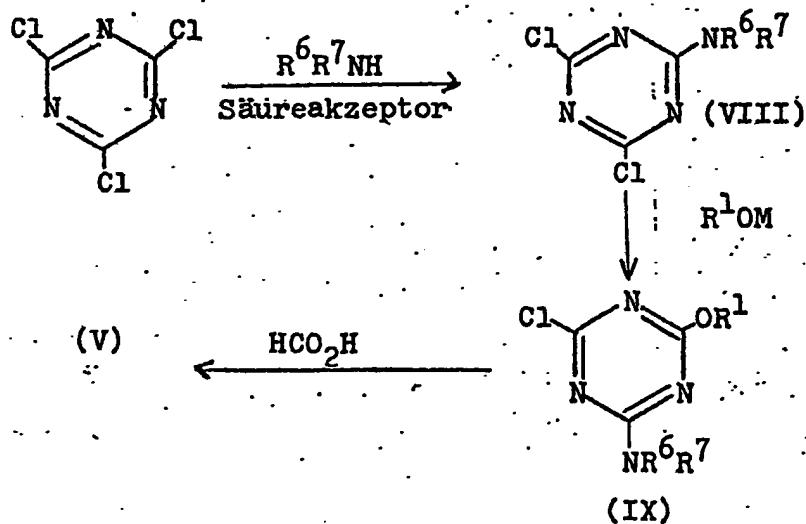
(a) Ein Alkylester einer Alkoxy(thionocarbonyl)carbaminsäure (VI) wird in ein S-Alkylderivat (VII) umgewandelt und letzteres wird dann mit einem Guanidinderivat umgesetzt, wobei ein Triazinonäther (V) entsteht, und zwar gemäß dem folgenden Schema:



Im obigen Schema besitzen R¹, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen, während R⁹ für ein Alkylradikal, vorzugsweise ein Alkylradikal mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, steht, R^{10A} für ein Alkylierungsmittel steht und R¹⁰ für eine Alkylgruppe, die vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, steht.

Das Alkylierungsmittel kann ein Alkylhalogenid, wie z.B. Methyl- oder Äthyljodid, oder ein Dialkylsulfat, wie z.B. Dimethyl- oder Diäthylsulfat, sein. Die Alkyl-alkoxy(thiono-carbonyl)carbamate (VI), die als Ausgangsmaterialien verwendet werden, sind selbst bekannte Verbindungen. Beispielsweise wurden sie von R.E.Doran in Journal of the Chemical Society, 1896, Seite 324, beschrieben.

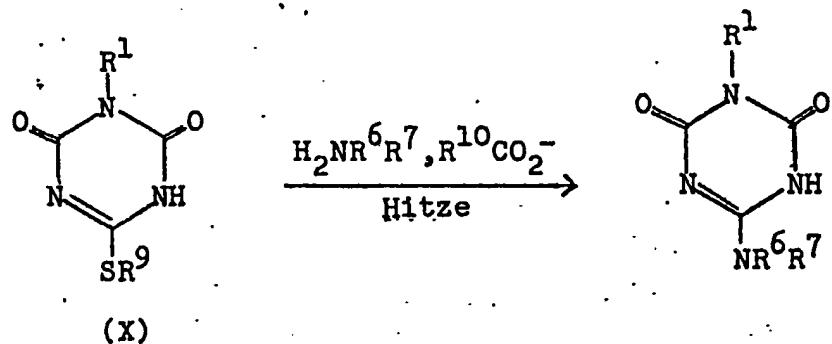
(b) Bei einem alternativen Verfahren zur Herstellung der Triazinonäther (V) besteht das Ausgangsmaterial aus Cyanurchlorid. Das Cyanurchlorid wird zunächst mit einem Amin R⁶R⁷NH umgesetzt, und zwar vorzugsweise in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, worauf dann das so erhaltene Amino-triazin (VIII mit einem Metallderivat R¹OM eines Alkohols R¹OH umgesetzt wird, wobei der Triazinäther (IX) erhalten wird. Dieser wird dann durch Umsetzung mit Ameisensäure in den Triazinonäther (V) umgewandelt. Das Reaktionsschema ist in der Folge angegeben:



Die Umwandlung von (IX) in (V) mit Ameisensäure verläuft glatt, obwohl es sich als extrem schwierig herausgestellt hat, das Chloratom von (IX) durch Hydrolyse mit wäßrigem Alkali zu entfernen. Der im obigen Schema erwähnte Säure-akzeptor kann beispielsweise ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin oder ein Alkalimetallcarbonat oder -hydroxid sein.

METHODE C

Bei dieser Methode werden Aminotriazindione durch Erhitzen eines S-substituierten Mercaptotriazindions (X) mit einem Carbonsäureadditionssalz eines Amins der Formel R^6R^7NH hergestellt, wie dies das folgende Schema zeigt:

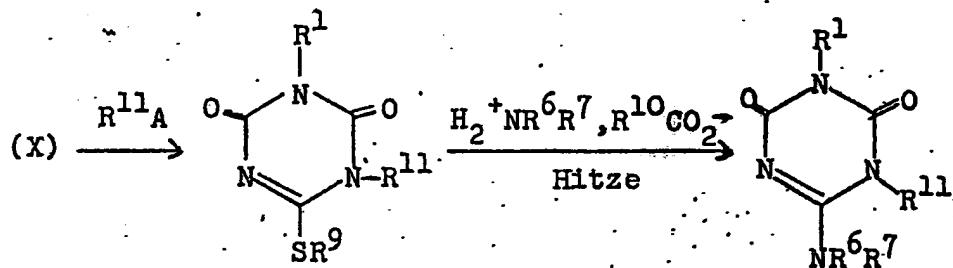


Im obigen Schema besitzen die Symbole R^1 , R^6 , R^7 , R^9 und R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen.

Die S-substituierten Mercaptoverbindungen sind bekannte Verbindungen.

Die Ring-NH-Gruppe in den 4-Alkylthioverbindungen (X) kann leicht durch Behandlung mit einem Alkylierungsmittel, wie z.B.

einem Alkylhalogenid oder einem Dialkylsulfat, in Gegenwart einer Base alkyliert werden. Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen die Gruppe (X) ein aliphatisches Radikal ist, können deshalb durch die Methode C dadurch erhalten werden, daß man eine Verbindung der Formel (X) oben mit dem geeigneten Alkylierungsmittel alkyliert, hierauf die alkylierte Verbindung mit einem Aminosalz erhitzt, um sie in das entsprechende 4-Aminoderivat umzuwandeln, und abschließend letzteres zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen acyliert. Dies wird durch das folgende Schema erläutert:



Im obigen Schema besitzen R¹, R⁶, R⁷, R⁹ und R¹⁰ jeweils die angegebenen Bedeutungen, während R¹¹A ein Alkylierungsmittel ist, worin R¹¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

Beispiele für Alkylierungsmittel sind Alkylhalogenide und Dialkylsulfate.

Erfindungsgemäße Verbindungen, in denen die Gruppe R² für -CO.CO₂H steht, d.h. also Oxalamide, können durch Hydrolyse von Verbindungen hergestellt werden, in denen Z für -CO.CO- steht (die Herstellung dieser Verbindungen ist weiter unten beschrieben). Verbindungen, in denen die Gruppe R² für -CO.OR⁸ steht, können durch Acylierung des entsprechenden Aminotriazindions mit einem Chlorameisensäureester Cl.CO.OR⁸ erhalten werden.

Verbindungen, in denen Z für -CO.CO- steht, neigen zu einer Hydrolyse in Wasser, wobei Verbindungen entstehen, in denen X für H steht und R^2 für $\text{-CO.CO}_2\text{H}$ steht. Die Hydrolysegeschwindigkeit ändert sich von einer Verbindung zur anderen.

Verbindungen, in denen Z für -CO.CH_2- steht, werden hergestellt durch Kondensation des entsprechenden Triazindions, worin R^3 für H steht, mit Chloressigsäureanhydrid. Verbindungen, in denen Z für -CH(OH).CH(OH)- steht, werden hergestellt durch Kondensation des entsprechenden Triazindions, worin R^3 für H steht, mit Glyoxal. Verbindungen, in denen Z für $\text{-CH}_2\text{NR}^5\text{CH}_2-$ steht (R^5 ist Wasserstoff oder ein aliphatischer, alizyklischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen) werden hergestellt durch Umsetzung des entsprechenden Triazindions, worin R^3 für H steht, mit Formaldehyd und einem primären Amin der Formel R^5NH_2 . Verbindungen, in denen Z für $(-\text{CH}_2)_n-$ ($n = 2$ oder 3) steht, können durch die Methode A hergestellt werden, wobei das entsprechende zyklische Guanidin wie in Beispiel 7 verwendet wird.

BEISPIEL 1

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen, wie sie in Tabelle I aufgeführt sind, mit Ausnahme der Verbindung Nr. 12.

Die Verbindung der Nr. 3 von Tabelle I wurde dadurch hergestellt, daß 2,12 g 1-n-Butyl-4-äthylaminotetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion (Formel I, $\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$, X = H) und Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf Rückfluß erhitzt wurden. Entfernung des Überschusses an Essigsäureanhydrid unter verminderter Druck und anschließende Kristallisation des Rückstands aus Chloroform/Hexan ergab das Produkt in Form von farblosen Nadeln mit einem Fp von 102 bis 103°C .

Die restlichen Verbindungen von Tabelle II, außer der Verbindung Nr. 12, wurden durch ähnliche Verfahren hergestellt, wobei von dem entsprechenden 4-Amino-1,3,5-triazin-2,6-dion-Derivat und dem entsprechenden Säureanhydrid oder Säurechlorid ausgegangen wurde.

Die 4-Amino-1,3,5-triazin-2,6-dion-Derivate wurden durch die Methoden A und C hergestellt. Als Beispiel der Methode A wird die Herstellung von 4-Dimethylamino-1-äthyl-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion (Formel IV, $R^1 = C_2H_5$, $R^6 = R^7 = CH_3$) beschrieben.

(a) Herstellung des Carbamatzwischenprodukts.

123,5 g (1 Mol) N,N-Dimethylguanidin-hydrochlorid wurden zu einer Lösung von 112,2 g (2 Mol) Kaliumhydroxid in ca. 300 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wurde bei $-10^{\circ}C$ bis $-5^{\circ}C$ unter Kühlung gerührt, währenddessen 108,5 g (1 Mol) Äthylchloroformiat während eines Zeitraums von 45 Minuten zugegeben wurden. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, wurde das Wasser im Vakuum abgedampft, und wurde der Rückstand mit 300 ml kochendem Chloroform extrahiert. Die Extrakte wurden abgekühlt, getrocknet und eingedampft, wobei ein gelber öliger Rückstand zurückblieb. Umkristallisation aus einem 2:1-Gemisch von Toluol und Petroläther (K_p 40 bis $60^{\circ}C$) ergab das weiße kristalline Carbamatderivat (Formel III, $R^8 = C_2H_5$, $R^6 = R^7 = CH_3$) mit einem Schmelzpunkt von 73 bis $76^{\circ}C$.

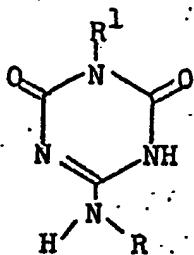
(b) Herstellung des Triazindions.

Das so erhaltene Carbamatderivat wurde in trockenem Toluol (ca. 100 ml je 15 g Carbamat) aufgelöst und mit 1 Mol Äthylisocyanat und etwas trockenem Triäthylamin 16 Stunden als Katalysator erhitzt. Das Toluol wurde dann in einem Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert,

wobei das Triazindion als weißer faseriger Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 236 bis 238°C erhalten wurde.

Unter Verwendung des entsprechenden Guanidinausgangsmaterials und von aliphatischem Isocyanat wurden die folgenden 4-Amino-triazindione durch das Verfahren nach Methode A hergestellt.

Tabelle III

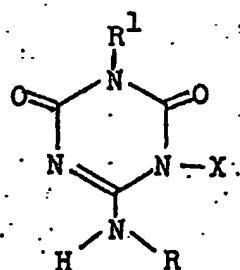


R ¹	R	Fp °C
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	244
Iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	228
Iso-C ₃ H ₇	CH ₃	280-282
Iso-C ₃ H ₇	Iso-C ₃ H ₇	235-237
n-Hexyl	C ₂ H ₅	218-220
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	247-248
n-C ₄ H ₉	CH ₃	241-242
C ₂ H ₅	H	
C ₄ H ₉	H	

Weitere 4-Aminotriazindione wurden durch die Methode C hergestellt, d.h. also durch Umsetzung eines entsprechenden 1-substituierten 4-Methylthio-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dions mit dem Carbonsäuresalz des entsprechenden Amins. Als Beispiel von Methode C wird in der Folge die Herstellung von 1-Cyclohexyl-4-methylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion beschrieben.

Ein Gemisch aus 24,1 g 1-Cyclohexyl-4-methylthio-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion und 45,5 g Methylammoniumacetat wurde 3 Stunden auf 150°C erhitzt. Nachdem das Gemisch abkühlen gelassen worden war, wurden 200 ml Wasser zugegeben, worauf sich das Produkt, 1-Cyclohexyl-4-methylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion, abschied. Es wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus wäßrigem Dimethylformamid umkristallisiert, wobei 21,0 g farblose Nadeln (95 %) mit einem Schmelzpunkt von 299 bis 300°C (unter Zersetzung) erhalten wurden. Die Verbindungen in der folgenden Tabelle wurden in der gleichen Weise hergestellt.

Tabelle IV



R ¹	R	X	Fp °C
Cyclohexyl	CH ₃	H	299-300
Cyclohexyl	C ₂ H ₅	H	257-259
Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃	262
Cyclohexyl	C ₂ H ₅	CH ₃	214
Iso-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	224
Cyclohexyl	H	CH ₃	287-288
Iso-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	193
Iso-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	107-108
Iso-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	H	98-99
Cyclohexyl	n-C ₃ H ₇	H	237-238

BEISPIEL 2

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindung Nr. 43 von Tabelle II.

Ein Gemisch aus 1,84 g 1-Isopropyl-4-methylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion und 7,5 g Chloressigsäureanhydrid wurde 2 bis 5 Stunden auf 130°C erhitzt. Reiben des Rückstands mit Hexan ergab einen Feststoff, der sich abschied und mit Hexan gewaschen wurde. Kristallisation des Feststoffs aus Dichloromethan/Aether ergab 1,48 g des Produkts in Form farbloser Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 211 bis 213°C.

BEISPIEL 3

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindung Nr. 12 von Tabelle I.

Ein Gemisch aus 2,84 g 1-Cyclohexyl-4-methylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion und 4,0 ml Oxalylchlorid wurde in 40 ml wasserfreiem Toluol 3 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Das resultierende Gemisch wurde mit Wasser geschüttelt. Die Verbindung Nr. 12 wurde abgetrennt. Sie besaß nach Umkristallisation einen Schmelzpunkt von 260°C.

BEISPIEL 4

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindung Nr. 40 von Tabelle II.

Ein Gemisch aus 2,76 g 1-Isopropyl-4-methylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion und 3,9 ml Oxalylchlorid wurde in 40 ml wasserfreiem Toluol 3 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Entfernung des Toluols unter verminderter Druck und Kristallisation des Rückstands aus Aceton/Leichtpetroläther ergab

2,7 g des Produkts in Form farbloser Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 224 bis 225°C. Unter Verwendung des entsprechenden 4-Aminotriazinderivats und Oxalylchlorids wurden die Verbindungen 39 und 41 von Tabelle II durch das gleiche Verfahren hergestellt.

BEISPIEL 5

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindung Nr. 45 von Tabelle II.

Ein Gemisch aus 2,12 g 1-n-Butyl-4-äthylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion und 0,84 g Glyoxalhydrat wurde in 80 ml Äthanol 3 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Im Anschluß an die Entfernung des Äthanols unter verminderter Drück wurde der restliche Gummi in Äther aufgenommen und filtriert, wobei unlösliches Material entfernt wurde. Abdampfen des Äthers und Kristallisation des Rückstands aus Wasser ergab 1,2 g des Produkts in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 164 bis 166°C.

Die Verbindungen 42 und 44 von Tabelle II wurden ebenfalls auf diese Weise hergestellt.

BEISPIEL 6

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindung Nr. 53 von Tabelle II.

Zu einer Lösung von 2,12 g 1-n-Butyl-4-äthylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion in 70 ml siedendem Äthanol wurde eine wäßrige Lösung von 1,5 ml 40 %igem (G/V) Formaldehyd zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Gemisch 30 Minuten abkühlen gelassen. Jetzt wurden 1,24 ml 25 %iges (G/V) wäßriges Methylamin zugegeben, worauf das Gemisch eine weitere Stunde auf Rückfluß

erhitzt wurde. Im Anschluß an die Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen, welches dann mit 50 ml 5 %igem wäßrigen Natriumhydroxid gewaschen wurde. Die Chloroformschicht wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft, und der Rückstand wurde aus Methylenchlorid/n-Hexan/Äther bei -60°C getrocknet, wobei 1,3 g des Produkts in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 107 bis 108°C erhalten wurden.

Durch die gleiche Technik wurden die Verbindungen 50, 51, 52 und 57 von Tabelle II hergestellt.

BEISPIEL 7

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindung Nr. 54 von Tabelle II.

Ein Gemisch aus 1,71 g Äthyl-hexahydropyrimidin-2-yliden-carbamat (hergestellt gemäß der Vorschrift von Kay et al, J.C.S. Perkin I, 2644 (1973)) und 0,71 g Äthylisocyanat in 15 ml wasserfreiem Toluol wurde 16 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Entfernung des Toluols unter verminderter Druck und Kristallisation des Rückstands aus Wasser ergab 1,1 g Produkt in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 268°C .

Die Verbindungen 55 und 56 von Tabelle II wurden durch die gleiche Technik hergestellt, wobei die entsprechenden Ausgangsmaterialien verwendet wurden.

BEISPIEL 8

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung von 1-Äthyl-4-di-methylamino-tetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion durch die Methode B, wobei von Cyanurchlorid ausgegangen wird.

(a) Herstellung von 2,4-Dichloro-6-dimethylamino-1,3,5-triazin.

Eine Suspension von 27,6 g Cyanurchlorid in 600 ml wasserfreiem Äther wurde bei -30°C gehalten und mit 13,5 g Dimethylamin behandelt. Im Anschluß an die Zugabe wurde das Gemisch auf 0°C erwärmt und auf Eis geschüttet. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, getrocknet und eingedampft, und der Rückstand wurde aus Leichtpetroläther kristallisiert, wobei 26,0 g des Produkts mit einem Schmelzpunkt von 123 bis 124°C erhalten wurden.

(b) 2-Chloro-4-äthoxy-6-dimethylamino-1,3,5-triazin.

Eine Lösung von 0,46 g Natrium in 50 ml Äthanol wurde unter Röhren und Wasserbadkühlung (25°C) zu einer Lösung von 3,86 g des Dichlorotriazins aus (a) in 50 ml Äthanol zugegeben. Im Anschluß an die Zugabe wurde die Lösung auf 250 ml Eiswasser geschüttet und das Produkt gesammelt, getrocknet und aus Petroläther in Form von 2,5 g Nadeln auskristallisiert, die einen Schmelzpunkt von 124°C aufwiesen.

(c) 4-Dimethylamino-2-äthoxy-1,3,5-triazin-6-on.

1,2 g des Chlorotriazins aus (b) wurden in 15 ml Ameisensäure auf einem Dampfbad 45 Minuten lang erhitzt, worauf die Gasentwicklung aufhörte. Die überschüssige Ameisensäure wurde unter verminderter Druck entfernt, und der Rückstand wurde in der geringstmöglichen Menge Wasser aufgelöst, worauf die Lösung durch Zusatz von festem Natriumbicarbonat auf pH 6 bis 7 gebracht wurde. Die Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, und die Extrakte wurden getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert, wobei 1,1 g des Produkts mit einem Schmelzpunkt von 215 bis 216°C erhalten wurden. (Der Schmelzpunkt der wieder verfestigten Probe war dann 235°C).

(d) 4-Dimethylamino-1-äthyl-1,3,5-triazin-2,6-dion.

0,5 g des Triazinons aus (c) wurden 10 Minuten in einem Ölbad auf 220°C erhitzt. Das abgekühlte Produkt wurde aus Äthanol umkristallisiert, wobei das Triazindion mit einem Schmelzpunkt von 233 bis 235°C (Zersetzung) erhalten wurde.

BEISPIEL 9

Dieses Beispiel erläutert eine alternative Herstellung von 4-Dimethylamino-6-äthoxy-1,3,5-triazin-2-on (Formel V, R⁶ = R⁷ = CH₃), dessen Herstellung bereits in Beispiel 8 beschrieben wurde.

(a) Herstellung von Äthyl-N-(äthoxy(methylthio)methylen)-carbamat (Formel VIII, R¹ = C₂H₅, R⁹ = C₂H₅, R¹⁰ = CH₃).

1 Mol Äthyl-äthoxythiocarbonylcarbamat wurde zu einer gerührten Lösung von Kaliumcarbonat in Wasser (10 ml je g Carbamat) zugegeben. Nach einem 15 Minuten dauernden Rühren wurde die Lösung filtriert und wurde Dimethylsulfat tropfenweise zum Filtrat unter heftigem Rühren während 45 Minuten zugegeben. Das Gemisch wurde dann 1 Stunde gerührt und mit Leichtpetroläther extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet und auf -40°C abgekühlt, worauf das Carbamat sich abschied. Umkristallisation aus Petroläther ergab ein Carbamat mit einem Schmelzpunkt von 38 bis 39°C.

(b) 3,23 g (0,026 Mol) N,N-Dimethylguanidin-hydrochlorid wurden zu einer Lösung von 0,61 g (0,026 Mol) Natrium in 50 ml wasserfreiem Äthanol zugegeben, worauf das Gemisch 30 Minuten auf Rückfluß erhitzt wurde. Das bei (a) oben hergestellte Carbamat (5,0 g, 0,026 Mol) wurde dann zugegeben, und das Gemisch wurde 22 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Das Äthanol wurde entfernt, 75 ml Wasser wurden zugegeben, und der pH der Lösung wurde mit Essigsäure auf

6 bis 7 eingestellt. Das Produkt wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert, wobei 4-Dimethylamino-6-äthoxy-1,3,5-triazin-2-on erhalten wurde.

BEISPIEL 10

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung der Verbindung Nr. 54 von Tabelle II.

1,5 g 1-Isopropyl-4-(N-2-hydroxyäthyl-N-methyl)aminotetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion, die in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert waren, wurden mit 5 ml Thionylchlorid behandelt. Im Anschluß an eine milde exotherme Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt gelassen und dann eingedampft. Der zurückbleibende Feststoff wurde in 50 ml Wasser aufgenommen; worauf diese Lösung dann durch Zusatz von festem Natriumbicarbonat auf pH 7 gebracht und mit 4 x 20 ml Chloroform extrahiert wurde. Eindampfen der Extrakte und anschließende Kristallisation des Rückstands aus Tetrachlorkohlenstoff ergab 1,0 g Produkt mit einem Schmelzpunkt von 135 bis 136°C.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung wurde dadurch erhalten, daß die bekannte Verbindung 1-Isopropyl-4-methylthiotetrahydro-1,3,5-triazin-2,6-dion mit dem Acetatsalz von N-Methyläthanolamin gemäß der Methode C behandelt und direkt ohne weitere Reinigung für die Herstellung der Verbindung 54 verwendet wurde. Die Verbindung 55 wurde in der gleichen Weise hergestellt.

BEISPIEL 11

Dieses Beispiel erläutert die herbiciden Eigenschaften von erfindungsgemäßen Verbindungen.

0,12 g einer jeden Verbindung wurden für den Test dadurch formuliert, daß sie mit 5 ml einer Emulsion gemischt wurden, die durch Verdünnen von 100 ml einer Lösung, welche 21,8 g/l Span 80 und 78,2 g/l Tween 20 in Methylcyclohexanon enthielt, mit Wasser auf 500 ml hergestellt wurde. "Span" 80 ist ein Warenzeichen für ein oberflächenaktives Mittel, das ein Kondensat aus Sorbitanmonolaurat mit 20 molaren Anteilen Äthylenoxid ist. Das Gemisch der Verbindung und die Emulsion wurden mit Glasperlen geschüttelt und mit Wasser auf 12 ml verdünnt.

Die so hergestellte Spritzzusammensetzung wurde auf junge Topfpflanzen (Nachlauftest) der in der folgenden Tabelle V angegebenen Arten mit einer Rate aufgespritzt, die 1000 l/ha (10 kg Pyrimidinverbindung/ha) entsprach. Die Schädigung der Pflanzen wurde 14 Tage nach dem Spritzen durch Vergleich mit unbehandelten Pflanzen untersucht und auf einer Skala von 0 bis 3 eingestuft, wobei 0 keine Beeinflussung und 3 eine 75 bis 100 %ige Abtötung bedeutet. In einem Test auf Vorlaufaktivität wurden Samen der zu testenden Arten auf die Oberfläche von Fasertrögen mit Boden gebracht und mit den Zusammensetzungen in einer Rate von 1000 l/ha bespritzt. Die Samen wurden dann mit weiterem Boden bedeckt. 14 Tage nach dem Bespritzen wurden die in den bespritzten Fasertrögen gewachsenen Sämlinge mit solchen in unbespritzten Vergleichströgen verglichen, wobei die Schädigung auf einer Skala von 0 bis 3 ausgedrückt wurde. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle V angegeben. Es sollte darauf hingewiesen werden, daß die Abtötung der Pflanzen bei diesen Tests nach 14 Tagen nicht unbedingt vollständig ist. Pflanzen, die zu diesem Zeitpunkt noch gesund scheinen, können später noch absterben, und zwar insbesondere beim Vorlauftest.

Tabelle V

Verbindung	Vorlauffest						Nachlauffest					
	Le	To	C1	Wh	Dg	Pr	Le	To	C1	Wh	Dg	Pr
6	0	0	0	0	0	0	0	0	-	2	3	2
13	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0
14	0	0	0	1	0	0	0	0	3	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	2	3	1	0	0	0
21	0	0	0	0	1	0	1	3	2	0	1	0
22	0	1	1	0	0	0	1	3	2	1	0	0
23	0	0	0	0	2	0	0	1	1	0	0	0
24	1	0	0	0	0	1	0	0	2	0	2	0
33	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	2
36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	2
37	1	1	1	0	0	0	2	0	3	3	1	2
41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	2
56	2	1	2	0	0	2	0	0	3	3	1	2

Die Namen der Pflanzen waren wie folgt:

Le - Lattich, To - Tomate,

C1 - Klee, Wh - Weizen,

Dg - Digitaria sanguinalis

Pr - winterhartes Ralgras

BEISPIEL 12

Dieses Beispiel erläutert die herbiciden Eigenschaften von erfindungsgemäßen Verbindungen. Für diesen Test wurde jede Verbindung dadurch formuliert, daß sie mit 5 ml einer Emulsion gemischt wurde, die durch Verdünnen von 160 ml einer Lösung, die 21,8 g/l Span 80 und 78,2 g/l Tween 20 in Methylcyclohexanon enthielt, mit Wasser auf 500 ml hergestellt wurde. 5 ml der Emulsion, welche die Testverbindung enthielt, wurden dann mit Wasser auf 40 ml verdünnt und auf eine Reihe von Testpflanzen, die in Tabelle VI angegeben sind, in der für Beispiel 11 beschriebenen Weise aufgespritzt. Die Schädigung der Testpflanzen wurde auf einer Skala von 0 bis 5 eingeteilt, wobei 0 keine Wirkung und 5 eine vollständige Abtötung bedeutet.

Die Namen der Testpflanzen sind wie folgt:

Sb - Zuckerrübe	Po - Portulaca oleracea
Rp - Raps	Mz - Mais
Ct - Baumwolle	Br - Gerste
P - Erbse	Rc - Reis
Sn - Senecio vulgaris	Ot - Hafer
Ip - Ipomoea purpurea	Dg - Digitaria sanguinalis
Am - Amaranthus retroflexus	El - Eleusine indica
Pa - Polygonum aviculare	Pn - Poa annua
Ca - Chenopodium album	

2451899

Tabelle VI

Verbindung	Vor- oder Nachlauf	Rate kg/ha	Testpflanzen															
			Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	Mz	Br	Ot	Dg	El	Pn
3	Vor Nach	5	0	0	1	0	4	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
4	Vor Nach	5	4	2	0	2	4	5	5	4	3	3	1	3	4	3	5	3
	Vor Nach	1	0	1	3	0	2	0	2	1	2	1	0	0	0	2	4	14
5	Vor Nach Nach	5	2	1	0	5	2	4	3	1	4	1	1	0	1	2	1	1
		5	5	5	1	5	5	5	5	5	5	5	3	4	4	4	5	5
7	Vor Nach Nach	5	2	1	1	0	5	0	2	4	1	3	0	0	0	1	1	0
		5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	3	4	4	5	5	5
8	Vor Nach Nach	5	1	0	0	3	0	0	2	3	0	3	0	1	0	4	0	0
		5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	0	3	3	1	5	4

509819 / 1166

Tabelle VI (Forts.)

Verbindung	Vor- oder Nachlauf	Rate kg/ha	Testpflanzen															
			Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	Mz	Br	Ro	Ot	Dg	El
9	Vor	5	3	1	0	3	5	3	4	0	4	0	3	0	4	4	0	3
	Nach	5	5	5	3	5	5	5	5	5	2	3	3	4	4	4	4	5
	Nach	1	4	5	5	1	5	5	5	5	5	2	3	4	3	4	5	5
10	Vor	5	5	2	0	1	4	1	1	3	2	4	0	2	9	4	0	1
	Nach	5	5	4	5	-	5	5	5	5	5	3	3	3	4	5	5	5
11	Vor	5	4	0	3	4	0	0	0	3	2	1	1	0	3	-	0	0
	Nach	5	5	4	5	-	5	5	5	5	5	1	1	3	3	3	5	5
12	Vor	5	4	0	0	4	0	0	4	2	2	0	2	1	1	0	0	1
	Nach	5	5	4	5	-	5	5	5	5	5	1	1	0	2	1	5	4
16	Vor	5	4	0	3	0	5	1	2	3	0	0	0	0	2	1	0	0
	Nach	5	5	4	3	1	5	5	4	5	5	0	0	0	2	3	2	0
17	Vor	5	5	0	0	3	4	0	0	1	3	1	0	2	3	1	4	1
	Nach	5	3	0	0	2	4	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	1

Tabelle VI (Forts.)

Verbindung	Vor- oder Nachlauf	Rate kg/ha	Testpflanzen															
			Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	Mz	Br	Ra	Ot	Dg	El
18	Vor Nach	5 5	4 4	5 5	3 3	5 5	5 4	5 5	5 5	5 5	2 1	4 2	0 2	5 2	5 2	5 3	5 3	4 4
19	Vor Nach	5 5	5 3	4 4	1 3	4 4	4 3	3 4	3 5	3 5	0 0	1 0	0 1	0 0	0 0	2 0	2 0	1 3
20	Vor Nach	5 5	5 3	4 3	3 3	5 5	4 4	5 4	5 5	5 5	0 0	1 1	0 1	1 1	1 1	2 2	2 2	3 3
26	Vor Nach	5 5	5 5	4 4	4 3	5 4	5 4	5 4	5 5	5 5	2 2	2 2	4 4	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
27	Vor Nach	5 5	5 5	4 4	3 3	5 5	5 5	4 4	5 5	5 5	3 2	3 2	1 1	2 2	3 3	5 5	5 5	5 5
28	Vor Nach	5 5	5 5	3 5	4 4	4 5	1 5	0 -	5 5	4 5	3 0	0 0	4 1	3 1	5 3	4 2	0 4	5 2
29	Vor Nach	5 5	5 5	4 4	0 3	3 2	0 2	0 -	4 5	1 5	0 0	3 3	1 0	3 0	4 0	3 0	0 3	3 3

Tabelle VI (Forts.:)

Verbindung	Vor- oder Nachlauf	Rate kg/ha	Testpflanzen															
			Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Ca	Po	Mz	Br	Ro	Ot	Dg	El	Pn
30	Vor Nach	5	5	3	0	1	1	2	0	4	4	5	2	1	4	0	4	5
31	Vor Nach	5	5	4	2	1	3	4	5	2	4	5	5	1	0	1	2	5
35	Vor Nach	5	5	3	0	1	5	2	4	5	0	0	0	3	1	0	4	2
39	Vor Nach	5	1	2	0	0	2	1	1	2	2	1	0	0	0	1	3	3
40	Nach Nach	5	4	5	2	0	4	5	4	2	5	5	0	0	0	0	4	5
42	Vor Nach	5	3	5	4	0	5	5	3	5	5	4	0	0	0	0	1	3
43	Nach Nach	5	4	0	5	0	5	5	5	5	5	5	0	0	2	3	4	4

Tabelle VI. (Forts.)

- 41 -

2451899

Verbindung	Vor- oder Nachlauf	Rate kg/ha	Testpflanzen															
			Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	Mz	Br	Ot	Dg	El	Pn
44	Nach	5	5	5	0	5	5	5	5	5	4	1	0	2	3	4	4	
	Nach	1	5	5	5	1	5	5	5	5	3	1	0	0	1	4	4	
45	Nach	5	4	5	1	3	5	3	4	5	4	0	1	0	2	3	1	4
	Vor Nach	5	4	2	0	1	2	2	1	3	2	0	0	0	1	3	1	4
49	Nach	5	4	5	5	3	5	5	5	4	5	5	0	0	0	1	5	5
	Vor Nach	5	2	2	0	2	2	1	2	3	2	0	0	0	1	2	1	4
50	Nach	5	4	5	3	1	3	5	5	3	5	5	0	0	1	2	1	5
	Vor Nach	5	0	0	0	0	0	0	3	4	0	1	0	0	1	1	1	0
51	Nach	5	5	5	0	5	5	5	5	5	5	5	2	1	0	1	4	3
	Vor Nach	5	0	0	0	0	0	0	3	4	0	1	2	1	5	5	4	
52	Nach	5	3	4	0	4	5	5	4	5	5	5	2	0	0	0	0	3
	Nach	1	0	3	0	0	1	4	3	3	4	0	0	0	0	1	0	0
53	Nach	5	3	0	2	0	1	4	3	1	3	5	4	0	0	1	0	2
	Vor Nach	5	3	3	2	1	4	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

509819/1166

2451899

Tabelle VI. (Forts.)

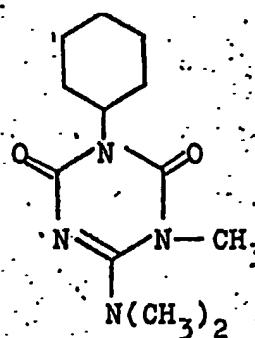
Verbindung	Vor- oder Nachlauf	Rate kg/ha	Testpflanzen																
			Sb	Rp	Ct	P	Sn	Ip	Am	Pa	Ca	Po	Mz	Br	Ro	Ot	Dg	El	Pn
54	Vor Nach	5	4	4	0	4	3	0	2	4	4	0	0	0	0	1	1	2	
		5	4	4	4	5	5	3	5	5	5	0	0	2	2	3	3	3	
55	Vor Nach	5	5	5	2	2	4	5	4	3	2	5	1	3	4	4	4	4	5
		5	2	4	2	2	5	4	4	3	4	4	0	1	1	2	3	3	4

Ein Strich (-) in der obigen Tabelle bedeutet, daß kein Test ausgeführt wurde.

509819/1166

BEISPIEL 13

Dieses Beispiel erläutert die selektive herbicide Aktivität erfundungsgemäßer Verbindungen. Die Verbindungen wurden durch die vorher in Beispiel 12 beschriebenen Verfahren getestet. Zum Vergleich sind die Testresultate, die mit einer verwandten Verbindung erhalten wurden, welche als Herbicid in der BE-PS 799 932 beschrieben ist, beigeschlossen. Die Vergleichsverbindung war die Verbindung der folgenden Formel:



Diese Verbindung ist in der folgenden Tabelle mit Verbindung A bezeichnet. Die in der Tabelle angegebenen Resultate beziehen sich auf Nachlauftests. Eine Schädigung der Pflanzen ist auf einer Skala von 0 bis 9 ausgedrückt, wobei 0 keine Wirkung und 9 eine vollständige Abtötung bedeutet. Es ist ersichtlich, daß die erfundungsgemäßen Verbindungen gegenüber Mais in den Raten weitgehend ungiftig sind, die eine starke Schädigung anderer Pflanzenarten herbeiführen.

Tabelle VII

Verbindung	Rate kg /ha	Testpflanzen											
		Mz	Rc	Sg	Sy	Gn	Ct	Ei	Ec	St	Dg	Po	Am
A	0,5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
4	2	0	7	7	8	9	9	9	8	9	9	9	9
5	2	0	7	7	8	9	9	9	9	9	9	9	9
7	2	0	5	7	9	9	9	9	8	9	9	9	9
8	2	1	6	6	9	7	9	9	9	9	9	9	9
9	2	2	0	5	9	8	9	9	9	9	9	9	9
10	1	0	6	6	8	5	8	7	7	5	7	9	9
11	1	0	6	7	9	4	8	7	9	7	7	9	9
12	2	0	1	1	0	3	3	5	6	6	5	9	9
28	2	1	3	3	9	8	6	2	8	2	1	9	9
29	2	0	5	1	9	9	6	0	5	1	0	9	6
42	2	0	2	5	9	8	9	8	4	9	9	9	9
43	2	2	6	8	9	8	9	9	9	9	9	9	9

Die Namen der Testpflanzen sind wie folgt:

Mz - Mais

Gn - Erdnuß

Rc - Reis

Ct - Baumwolle

Sg - Sorghum

Ei - Eleusine indica

Sy - Sojabohne

Ec - Echinochloa crus-galli

St - Setaria viridis

Po - Portulaca oleracea

Dg - Digitaria sanguinalis Am - Amaranthus retroflexus

BEISPIEL 14

Dieses Beispiel erläutert die fungiciden Eigenschaften erfundungsgemäßer Verbindungen. Die Verbindungen wurden gegen eine Reihe von Blattpilzerkrankungen von Pflanzen getestet. Bei diesen Versuchen wurde eine Zusammensetzung, die aus einer wässrigen Lösung oder Suspension der Testverbindung bestand, auf das Laubwerk von nicht-infizierten Pflanzen aufgespritzt. Der Boden, in dem die Pflanzen wuchsen, wurde ebenfalls mit der Zusammensetzung getränkt. Die für das Spritzen und Tränken verwendeten Zusammensetzungen enthielten 100 ppm der Testverbindung, sofern in der folgenden Tabelle nichts anderes angegeben ist. Nach dem Bespritzen und Tränken wurden die Pflanzen mit der Krankheit infiziert, die bekämpft werden sollte. Außerdem wurden Vergleichspflanzen mit dieser Krankheit infiziert, die nicht mit der Verbindung behandelt worden waren. Nach einigen Tagen, je nach der jeweiligen Krankheit, wurde das Ausmaß der Krankheit visuell als Prozentsatz der auf den Vergleichspflanzen herrschenden Krankheit ermittelt, und dabei wurde das folgende Einstufungsschema verwendet:

Einstufung	Krankheit als Prozentsatz der Erkrankung der Vergleichspflanzen
0	61 bis 100
1	26 bis 60
2	6 bis 25
3	0 bis 5
4	0

In der folgenden Tabelle VIII ist der Name der Krankheit in der ersten Spalte angegeben, während die zweite Spalte die Zeit ausweist, die zwischen der Infizierung der Pflanze und der Bestimmung des Ausmaßes der Krankheit verstrich. Tabelle IX gibt die Testresultate an.

"P" bedeutet, daß die Verbindung phytotoxisch ist.

Tabelle VIII

Krankheit und Pflanze	Zeit (Tage)	Krankheits- code (Tabelle IX)
<i>Phytophthora infestans</i> (Tomate)	3	A
<i>Plasmopara viticola</i> (Rebstock)	7	B
<i>Uncinula necator</i> (Rebstock)	10	C
<i>Piricularia oryzae</i> (Reis)	7	D
<i>Podosphaera leucotricha</i> (Apfel)	10	E
<i>Puccinia recondita</i> (Weizen)	10	F

Tabelle IX

2451899

Verbindung	A	B	C	D	E	F
3	0-1	0	4	0	4	0
4	0	2-3	4,P	0	3,P	0,P
5	P	3,P	3,P	0,P	P	2
8	P	-	-	0	P	3
9	P	-	-	0	P	3
10	P	P	P	0	P	4
11	P	P	P	1	P	4
12	P	P	P	3,P	3,P	4
13	0,P	2-3P	4	0	4	0
14	0	0-1	2-3	2-3	3	0
15	0	0	4	2	4	0
16	P	3	4	0,P	4	0
18	P	P	3-4	P	P	3
19*	P	P	2-3	P	P	2
20*	P	4,P	2-3	P	P	2
23*	3	0-1	3-4	3	4	0
24*	3	0-1	4	0	4	0
26*	P	3-4	-	P	P	4

Tabelle IX (Forts.)

2451899

Verbindung	A	B	C	D	E	F
27*	P	4,P	-	4	P	4
31*	1	3	-	0	0	2
32	0-2	0	-	P	3,4	0
36	P	3	-	P	4	3
37*	P	3	-	P	4	3
39	2	0	3-4	0	0	0
42	0,P	P	4,P	P	0	0,P
44	P	P	P	0	P	4
45*	0	-	-	0	4	0
46	1	2	0	-	-	0
48	3	0	0-3	0	0	0
49	P	0-3	4,P	0	0	0
52	P	0-2	2	0	0	0
53	0	0	4	0	4	0
54*	P	4	-	P	P	3
55*	P	4	-	P	4	4
56	P	4	-	0	2,P	3

Die mit einem Stern * bezeichneten Verbindungen wurden mit 200 ppm getestet.

509819/1166

BEISPIEL 15

Dieses Beispiel erläutert die fungicide Aktivität gewisser erfundungsgemäßer Verbindungen in niedrigen Raten bei pulverigem Mehltau an Gerste im Vergleich zu einem handelsüblichen Standard.

Die verwendete Technik entsprach derjenigen von Beispiel 14, jedoch wurden gesonderte Tests für protektive (PF), eradizierende (EF) und translozierende (TF) fungicide Aktivität ausgeführt. Bei den protektiven Tests wurden die Pflanzen 1 bis 2 Tage vor der Beimpfung mit der Krankheit bespritzt; beim eradizierenden Test wurden die Pflanzen 1 bis 2 Tage vor dem Bespritzen infiziert, und beim translozierenden Test wurde der Boden 1 bis 2 Tage vor der Infizierung getränkt. Die Versuche wurden wie in Beispiel 14 nach den in dem Beispiel angegebenen Zeiten ausgeführt. Die Resultate sind durch den gleichen Code in Tabelle X angegeben.

Tabelle X

Test-verbin-dung	Aufbringrate (ppm)											
	50			25			10			5		
	PF	EF	TF	PF	EF	TF	PF	EF	TF	PF	EF	TF
13		3-4	0-2		2-4		0		0-3		0-1	
53		4	1-2		4		0		3-4		0	
Ethirimol	3-4	3-4	3		3-4		1-2		3		2	

BEISPIEL 16

Dieses Beispiel erläutert die Aktivität einiger erfindungsge- mäßer Verbindungen gegen Bakterienpflanzenkrankheiten. Die Verbindungen der Tabelle I und II wurden gegen Pseudomonas tomato und Xanthomonas oryzae getestet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle XI angegeben.

Das Testverfahren für Pseudomonas tomato:

Tomatensämlinge, die in Töpfen mit 5 cm Durchmesser wuchsen, wurden mit 10 ml einer Wurzeltränke, die 200 ppm der zu testenden chemischen Verbindung enthielt, behandelt. 24 Stunden später wurden die Sämlinge mit Pseudomonas tomato infiziert, indem eine Suspension von Zellen dieses Bakteriums auf am Sämling erzeugte Wunden aufgebracht wurde.

Nach drei Wochen wurde der Zustand der Tomatensämlinge auf einer Skala von 0 bis 4 eingeteilt. 0 bedeutet keine Bekämpfung, 1 eine leichte Bekämpfung, 2 eine mäßige Bekämpfung, 3 eine gute Bekämpfung und 4 eine vollständige Bekämpfung.

Testverfahren für Xanthomonas oryzae (bakterielle Trocken- fäule an Reis):

Reissämlinge im Dreiblattzustand wurden mit 10 ml einer Wurzeltränke behandelt und bis zum Ablaufen mit der zu testenden chemischen Verbindung in einer Rate von 200 ppm bespritzt. 24 Stunden später wurden die Pflanzen durch Verwunden mit einer Pinzette, die in eine Suspension der Sporen von Xanthomonas oryzae eingetaucht worden war, infiziert. Nach 14 Tagen bei 100 % relativer Feuchte wurden die Sämlinge auf ihre Krankheit untersucht, wobei diese Krankheit auf einer Skala von 0 bis 4, wie oben beschrieben, eingestuft wurde.

Tabelle XI

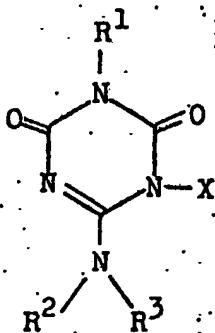
Verbin- dung (Tabel- len 1-2)	K R A N K H E I T	
	Xanthomonas oryzae	Pseudomonas tomato
1	2	
2	1-2	
39	2	3
49		3
50		3
52	2-3	0-1

Die Verbindungen in der obigen Tabelle ergaben eine geringe Schädigung der Testpflanzen. Bei der Verbindung 52 war diese Schädigung jedoch wesentlich geringer.

PATENTANWALTE
DR.-ING. H. PINCKE, DIPL.-ING. H. BÖHM
DIPL.-ING. S. STAEGEN

Patentansprüche

1. Triazindionverbindungen der Formel

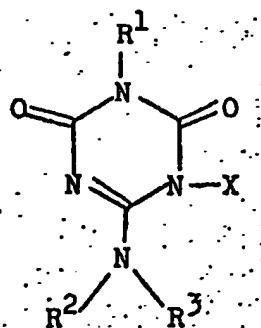


und Salze derselben, worin R¹ für ein aliphatisches Radikal steht und entweder (a) R² für ein carboxyliisches Acylradikal und R³ für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht oder (b) R² für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht und R³ zusammen mit der Gruppe X ein zweiwertiges Radikal Z bildet, welches das Stickstoffatom mit R³ verbindet, das an das Stickstoffatom im Triazinring gebunden ist, so daß ein 5- oder 6-gliedriger heterozyklischer Ring gebildet wird, und X für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht oder gemeinsam mit R³ die zweiwertige Gruppe Z bildet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ für ein aliphatisches Radikal mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ für ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffatom von R¹, welches an das Stickstoffatom gebunden ist, ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom ist.
5. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R² für ein Alkanoylradikal mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht.
6. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R³ für ein aliphatisches Radikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
7. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe X für ein Alkylradikal mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
8. Salze der Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin X für Wasserstoff steht, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder Aminsalze handelt.
9. Verfahren zur Verhinderung des Wachstums von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pflanzen oder auf das Pflanzenwachstumsmedium eine phytotoxische Menge einer Triazindionverbindung der Formel

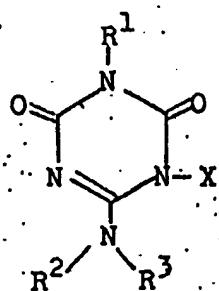


aufbringt, worin R¹, R², R³ und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringrate der Triazindionverbindung 0,1 bis 10 kg/ha beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringrate der Triazindionverbindung 0,5 bis 5 kg/ha beträgt.

12. Verfahren zur Inhibierung des Wachstums von Unkräutern in Maisanpflanzungen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Anpflanzungsfläche eine Triazindionverbindung der Formel



aufbringt, worin R¹, R², R³ und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei die Menge so gewählt wird, daß das Wachstum der Unkräuter verhindert wird, aber der Mais nicht wesentlich geschädigt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R¹ in der Triazindionverbindung eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgebrachte Triazindionverbindung eine solche ist, bei der das Kohlenstoffatom der Gruppe R¹, welches an

das Stickstoffatom im Triazinring gebunden ist, ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgebrachte Triazindion ein solches ist, bei dem die Gruppe R² ein carboxylisches Acylradikal mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und die Gruppe X ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Triazindion ein solches ist, bei welchem die Gruppe R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und die Gruppe R³ gemeinsam mit der Gruppe X ein zweiwertiges Radikal Z bildet.

17. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen bei Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pflanzen oder auf das Pflanzenwachstumsmedium eine Verbindung der Formel von Anspruch 1 aufbringt, wobei R¹ für ein aliphatisches Radikal mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Menge so gewählt wird, daß die Pilzerkrankung bekämpft wird, aber die Pflanzen nicht wesentlich geschädigt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R¹ in der Triazindionverbindung eine Butylgruppe ist.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringrate der Triazindionverbindung 0,05 bis 5 kg/ha beträgt.

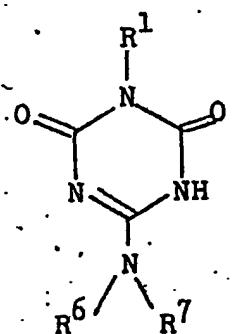
20. Herbicide und fungicide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktiven Bestandteil eine Triazindionverbindung der Formel von Anspruch 1 in Mischung mit einem festen oder flüssigen Verdünnungsmittel enthält.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 90 Gew.-% der als aktiver Bestandteil verwendeten Triazindionverbindung enthält.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin ein oberflächenaktives Mittel enthält.

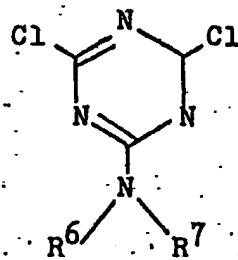
23. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einem fein zer teilten festen inerten Verdünnungsmittel besteht.

24. Verfahren zur Herstellung einer Triazindionverbindung der Formel

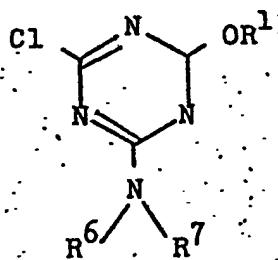


worin R¹ für ein aliphatisches Radikal steht und worin entweder R⁶ und R⁷ jeweils für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal stehen oder R⁶ und R⁷ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen heterozyklischen Ring bilden, dadurch gekennzeichnet, daß man

(1) ein Dichlorotriazin der Formel

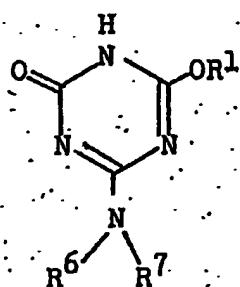


mit einem Metallderivat eines aliphatischen Alkohols MOR¹ umgesetzt, wobei das Monochlorotriazin der Formel



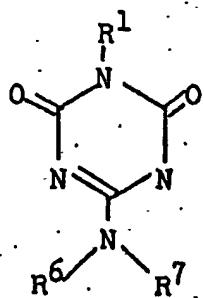
erhalten wird,

(2) das Monochlorotriazin mit Ameisensäure erhitzt, um das Monochlorotriazin in das Triazinon der folgenden Formel



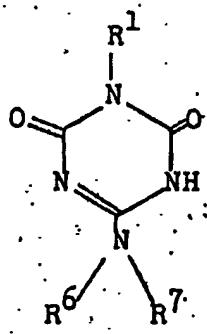
umzuwandeln, und

(3) das obige Triazinon auf eine ausreichende Temperatur erhitzt, so daß eine molekulare Umlagerung des Triazinons in das Triazindion der folgenden Formel



stattfindet.

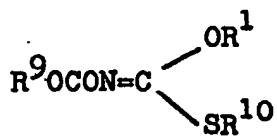
25. Verfahren zur Herstellung einer Triazindionverbindung der Formel



worin R^1 , R^6 und R^7 die in Anspruch 24 angegebene Definition besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man

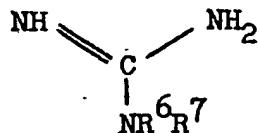
(1) einen Alkylester eines Alkoxy(thionocarbonyl)carbaminsäureesters der Formel $\text{R}^9\text{OCNHCSOR}^1$, worin R^9 für eine Alkyl-

gruppe steht, mit einem Alkylierungsmittel der Formel R^{10}A umsetzt, wobei ein S-Alkylderivat der Formel



erhalten wird,

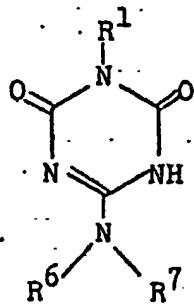
(2) das S-Alkylderivat mit einem Guanidin der Formel



umsetzt, wobei ein Triazinon der in Stufe (2) von Anspruch 24 angegebenen Formel erhalten wird, und

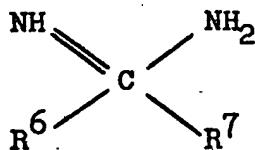
(3) das Triazinon auf eine ausreichende Temperatur erhitzt, so daß eine molekulare Umlagerung des Triazinons zur gewünschten Triazindionverbindung stattfindet, worauf man die gewünschte Triazindionverbindung isoliert.

26. Verfahren zur Herstellung einer Triazindionverbindung der Formel



worin R^1 , R^6 und R^7 die in Anspruch 24 angegebenen Bedeutungen besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man

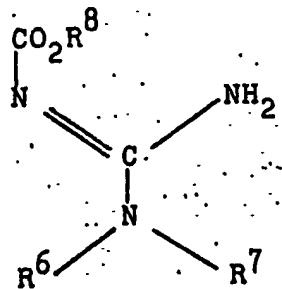
(1) ein Guanidin der Formel



worin jedes der Symbole R^6 und R^7 für ein Wasserstoffatom oder ein aliphatisches Radikal steht, mit einem Chlorameisen-

2451899

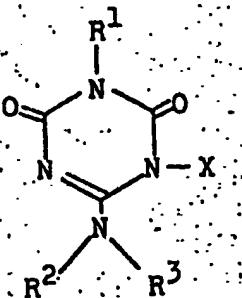
säureester ClCO_2R^8 oder einem Dialkylcarbonat $(\text{R}^8\text{O})_2\text{CO}$ umsetzt, wobei ein Carbamatderivat der Formel



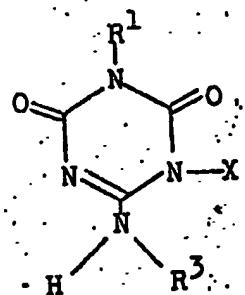
erhalten wird, worin R^8 für ein Kohlenwasserstoffradikal steht;

- (2) das obige Guanidincarbamat mit einem aliphatischen Isocyanat R^1NCO umsetzt; und
- (3) die gewünschte Triazindionverbindung isoliert.

27. Verfahren zur Herstellung eines Acylaminotriazindions der Formel



worin R^1 für ein aliphatisches Radikal steht, X für Wasserstoff oder ein aliphatisches Radikal steht, R^2 für ein carboxylisches Acylradikal steht und R^3 für Wasserstoff oder ein aliphatisches Radikal steht, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Aminotriazindion der Formel



mit einem Säurechlorid R^4COCl oder einem Säureanhydrid $(R^4CO)_2O$ umgesetzt, wobei R^4 für ein aliphatisches Radikal, ein Phenyl- oder substituiertes Phenylradikal oder, im Falle des Säurechlorids, ein Alkoxyradikal steht.

PATENTANWALTE
DR. H. PINCKE, DIPL.-ING. H. BÖHM,
DIPL.-ING. G. STAHLER

609819/1166

509819/1166